

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-247039

(P2000-247039A)

(43)公開日 平成12年9月12日(2000.9.12)

(51)Int.Cl.

B 41 M 5/36  
B 41 J 2/32

識別記号

F I

B 41 M 5/26  
B 41 J 3/20

テ-マコ-ト(参考)

102 2H111  
109 E

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-49053

(22)出願日

平成11年2月25日(1999.2.25)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外2名)

(71)出願人 597072486

玉置 信之

茨城県つくば市並木2丁目305-101

(71)出願人 597072464

松田 宏雄

茨城県つくば市吾妻1丁目408棟302号

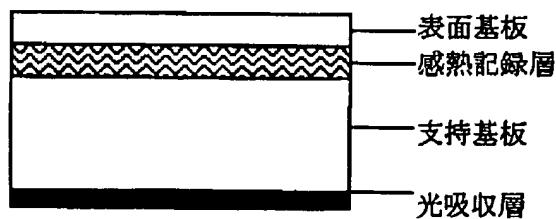
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多色画像記録方法、および多色画像記録装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 コレスティック液晶化合物を用い、大きな冷却速度を実現しなくとも、短波長の色を含む二色以上の多色画像を記録する方法および装置の提供。

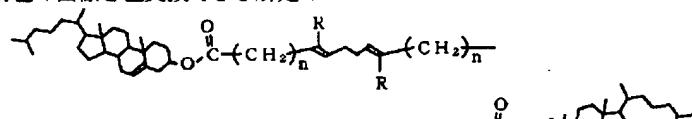
【解決手段】 透明な二枚の基板間にコレスティック液晶相を形成するサーモトロピック液晶性化合物を含む感熱記録層を有し、記録層を等方相又はコレスティック液晶相を示す温度まで加熱した後、特定の冷却速度で冷却することにより、コレスティックガラス相を形成させ、螺旋状分子配列に起因した選択反射色を示す記録材料の感熱記録層の領域を加熱及び冷却して第一の選択反射色の画像を記録した後、第一の選択反射色の画像の領域に押圧力を加えることで第二の選択反射色に色変換させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な二枚の基板間にコレステリック液晶相を形成するサーモトロピック液晶性化合物を含む感熱記録層を有して構成され、かつ前記記録層を等方相またはコレステリック液晶相を示す温度まで加熱した後、特定の冷却速度で冷却することにより、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列を固体化したコレステリックガラス相を形成させ、螺旋状分子配列に起因した選択反射色を示す画像を記録できる記録材料の感熱記録層の一部、あるいは全部の領域を、加熱および冷却手段により加熱および冷却して第一の選択反射色の画像を記録した後、該第一の選択反射色の画像に押圧力を加えることで第二の選択反射色の画像に色変換できる所定の時間内に、前記第一の選択反射色の画像の一部、あるいは全部の領域に押圧力を加えることで第二の選択反射色に色変換させることを特徴とする多色画像記録方法。

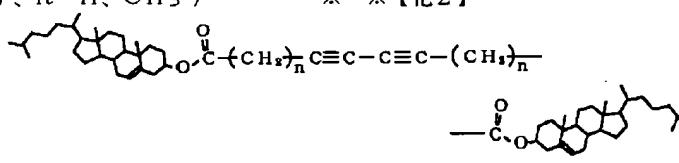
【請求項2】 感熱記録層に第一の選択反射色の画像を記録した後、第二の選択反射色の画像を記録し、次に第一の選択反射色の画像を色変換できる所定の時間の経過後、かつ第二の選択反射色の画像を色変換できる所定の\* \*



..... (I)

(式中、n=5、6、7、R=H、CH<sub>3</sub>)

※ ※【化2】



..... (II)

(式中、n=2、3、4、5、6、7、8、9、10)

【請求項7】 少なくとも一方が透明な二枚の基板間にコレステリック液晶相を形成するサーモトロピック液晶性化合物を含む感熱記録層を有して構成され、かつ該記録層を等方相またはコレステリック液晶相を示す温度まで加熱した後、特定の冷却速度で冷却することにより、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列を固体化したコレステリックガラス相を形成させ、螺旋状分子配列に起因した選択反射色を示す画像を記録できる記録材料を搬送する手段、前記の記録材料の記録層の一部、あるいは全部の領域を等方相またはコレステリック液晶相を示す温度まで加熱する第一の加熱手段、前記等方相またはコレステリック液晶相を示す記録層を特定の冷却速度で冷却することにより第一の選択反射色の画像を記録する冷却手段、前記第一の選択反射色の画像の一部、あるいは全部の領域に押圧力を加える押圧手段、および前記押圧★50

★手段による押圧によって前記第一の選択反射色の画像が第二の選択反射色に色変換するように前記第一の加熱手段、冷却手段、あるいは押圧手段を制御する制御手段を有することを特徴とする多色画像記録装置。

【請求項8】 感熱記録層に第一の選択反射色の画像および第二の選択反射色の画像を記録する手段を有し、かつ、第一の選択反射色の画像を色変換できる所定の時間の経過後、かつ第二の選択反射色の画像を色変換できる所定の時間内に、第二の選択反射色の画像に押圧力を加え、第二の選択反射色のみを第三の選択反射色に色変換できる押圧手段を有する請求項7記載の多色画像記録装置。

【請求項9】 色変換を行う画像に押圧力を加えながら、かつ液晶相あるいは結晶相に転移する温度よりも低い温度に再加熱する手段を有する請求項7～8のいずれかの項に記載の多色画像記録装置。

【請求項10】 選択反射色の画像を記録する動作終了後からの感熱記録層の保存温度を測定する測定手段、および該測定手段による測定結果により、選択反射色を色変化できる時間を制御する制御手段を有する請求項7～9のいずれかの項に記載の多色画像記録装置。

【請求項11】 画像に加える押圧力を変更する手段、および前記押圧力の変更の結果により、色変化後の選択反射色を制御する制御手段を有する請求項7～10のいずれかの項に記載の多色画像記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はコレステリック液晶性材料を用いた可逆記録媒体に対する画像記録方法および装置に関し、特に簡単な方法で多色表示が可能な多色画像記録方法および多色画像装置に関する。

【0002】

【従来技術】 書替え可能な感熱記録媒体（特開平5-69672、特開平6-273707）この方法は、記録層全体を等方相転移温度以下でガラス転移温度以上の記録設定温度に加熱して適宜カラーの液晶状態にし、これをガラス転移温度以下に冷却する際、加圧手段例えば一対の加熱ローラー間に挿通させる時の圧力を調整することでこの液晶状態を固定化できる方法である。

【0003】 コレステリック高分子液晶は、昇温により出現した液晶状態をガラス転移温度（T<sub>g</sub>）以下に急冷することによりそのコレステリック反射色を室温で固定化することが可能である。この時、その記録設定温度の違いにより種々の色調のカラー液晶状態を設定することが出来る。また加熱時に加えるシェアによって色調が決定される。このコレステリック高分子液晶を等方相転移温度以上に加熱し、記録層を透明状態にして急冷することで記録像が消去でき可逆記録が可能である。しかし高分子液晶系の場合、記録や消去動作に比較的長い時間が必要であるという課題が有った。

【0004】 分子量が2000以下で、ガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶化合物または該化合物を含む材料からなる記録材料は、コレステリック液晶相状態より急冷することにより、コレステリック液晶相状態の反射色を常温で長時間保存でき、また、再加熱して液晶相状態に戻せば繰り返し書き込むことができる記録媒体が知られている。

【0005】 例えば、10,12-トコサジインジオニ酸ジコレステリルはコレステリック液晶相を示す87-115℃の温度から0℃まで急冷するとコレステリック反射色を示す固体状態（コレステリックガラス相と呼ぶ）に固定される。冷却を開始する温度を変化させることで固定されるコレステリック反射色は連続的に青から赤まで変化しその色は室温で半年以上安定であった。また119℃以上に加熱することでコレステリック反射色は消えさらに別のコレステリック液晶温度から急冷する

ことで別のコレステリック反射色を固定することも可能であった（N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, Adv. Mater. 1997, 9, 1102-1104）。

【0006】 この記録材料は分子量が2000以下程度のいわゆる中分子であるため記録や消去動作を短時間で行うことが出来るので、前記記録材料は、書き換え可能なフルカラー記録や、多値記録メディアへの応用が可能である。

【0007】 前記の中分子コレステリック液晶系記録材料は、フルカラーの可逆記録材料として有望な特徴を有するが、コレステリック液晶相をコレステリックガラス相に冷却固化するためには、比較的大きな冷却速度を実現する必要がある。特に青色のように高温側で示す選択反射色を固定するためには、特に大きな冷却速度を必要とする点が問題となっている。そのため、通常のサーマルヘッド装置のような冷却装置では青色を記録することは困難であり、特別な冷却手段を追加する必要がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、コレステリック液晶化合物を用いた画像記録方法および画像記録装置において、大きな冷却速度を実現しなくとも、短波長の色を記録することが可能な画像記録方法および画像記録装置、特に簡単な方法で、短波長の色を含む二色以上の多色画像を記録する方法および装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは一度記録されたコレステリックガラス相を通常の記録温度よりも十分低い温度条件下で適当な加圧処理を行うことにより、最初に記録した選択反射色が短波長側の色に変化する新規な現象を発見し、本発明に想到することができた。

【0010】 前記色変化現象は、選択反射色の記録動作後から所定の時間以上経過すると発現しなくなる。また色変化現象が発現しなくなる所定の時間は記録動作終了後からの感熱記録層の保存温度によって変化する。さらに、加圧処理時の押圧力を小さくすると緑色のような比較的長波長側の色に変化する。

【0011】 図2に温度と圧力による反射スペクトルの変化を示す。フィルム状試料を用いスペクトル測定には分光測色濃度計X-Rite 938を使用した。図中の細実線で示した赤色が後に詳細に説明する色変換動作により太実線で示した青色および緑色に変化した。また比較として従来の大きな急冷条件を必要とする記録方法での青色の結果を破線で示した。

【0012】 前記現象のメカニズムは明らかでは無いが、記録直後のコレステリックガラス相は安定に固定化された状態ではなく、押圧力によるシェアストレスによ

って螺旋ピッチが短くなつて短波長化したか、あるいはドメインの螺旋軸が傾いたために選択反射色の視野角依存性と同様の効果で短波長シフトしたためと考えられる。

【0013】本発明の第一は、前記のような知見に基づき、少なくとも一方が透明な二枚の基板間にコレステリック液晶相を形成するサーモトロピック液晶性化合物を含む感熱記録層を有して構成され、かつ前記記録層を等方相またはコレステリック液晶相を示す温度まで加熱した後、特定の冷却速度で冷却することにより、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列を固体化したコレステリックガラス相を形成させ、螺旋状分子配列に起因した選択反射色を示す画像を記録できる記録材料の感熱記録層の一部、あるいは全部の領域を、加熱および冷却手段により加熱および冷却して第一の選択反射色の画像を記録した後、該第一の選択反射色の画像に押圧力を加えることで第二の選択反射色の画像に色変換できる所定の時間内に、前記第一の選択反射色の画像の一部、あるいは全部の領域に押圧力を加えることで第二の選択反射色に色変換させることを特徴とする多色画像記録方法を提供することにより、前記課題を解決したことにある。

【0014】さらに本発明の第二は、前記のような知見に基づき、少なくとも一方が透明な二枚の基板間にコレステリック液晶相を形成するサーモトロピック液晶性化合物を含む感熱記録層を有して構成され、かつ該記録層を等方相またはコレステリック液晶相を示す温度まで加熱した後、特定の冷却速度で冷却することにより、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列を固体化したコレステリックガラス相を形成させ、螺旋状分子配列に起因した選択反射色を示す画像を記録できる記録材料を搬送する手段、記録材料の記録層一部、あるいは全部の領域を等方相またはコレステリック液晶相を示す温度まで加熱する第一の加熱手段、前記等方相またはコレステリック液晶相を示す記録層を特定の冷却速度で冷却することにより第一の選択反射色の画像を記録する冷却手段、前記第一の選択反射色の画像の一部、あるいは全部の領域に押圧力を加える押圧手段、および前記押圧手段による押圧によって前記第一の選択反射色の画像が第二の選択反射色に色変換するように前記第一の加熱手段、冷却手段、あるいは押圧手段を制御する制御手段を有することを特徴とする多色画像記録装置を提供することにより、前記課題を解決したことにある。

【0015】以下、本発明を具体的に説明する。図1に本発明の方法および装置で使用できる可逆記録媒体の1構成例を示す。支持基板の上に、サーモトロピック性のコレステリック液晶性化合物による感熱記録層と透明な表面基板とを形成する。また液晶の配向性向上や層間の接着性向上の目的で、各基板と感熱記録層の間に下地層や中間層を設けても良い。

【0016】支持基板としては、たとえば、PET、P

C、PESなどのプラスチックフィルムあるいはこれらの複合体、ガラス板などを用いることが出来る。シート状の可逆記録媒体とする場合の支持基板の厚さは、通常50～500μm、好ましくは100～300μm程度とする。その他のディスプレイ装置とする場合は板状の剛体でも良く、支持体の厚さは特に限定されない。コレステリック反射色を観察するための光吸収層としては、支持基板の裏面側に黒色塗料などを塗布したものや、前記の支持基板中に黒色顔料が分散されたものが用いられる。

【0017】表面基板としては、透明性と耐熱性に優れるPES、PEIなどのプラスチックフィルムが好ましいが、これらに限定されない。記録媒体の表面側からサーマルヘッドのような接触式加熱装置で記録する場合、表面基板の厚さは1μm～30μm程度が好ましい。これ以下に薄いと機械的強度が不足して基板の破損が生じ、これ以上に厚いと感熱記録層への熱伝達効率が悪化し好ましくない。

【0018】感熱記録層としては、メモリー性があり、コレステリック液晶相を固定化できるサーモトロピック液晶性化合物を含んでいれば、いずれも使用可能である。例えば、側鎖型高分子コレステリック液晶を用いることが出来る。例えば前記の特開平4-174415号公報や特開平6-273707号公報などに記載されているような選択反射を示す高分子液晶であればいずれも使用可能である。

【0019】高分子コレステリック液晶化合物の重量平均分子量は、1万から50万の範囲が好ましい。1万より小さいと記録状態の保存安定性が悪くなり、50万より大きいと記録や消去に数時間を要してしまうため好ましくない。一般に、高分子コレステリック液晶系では記録時間や消去時間が比較的長くなるという問題がある。

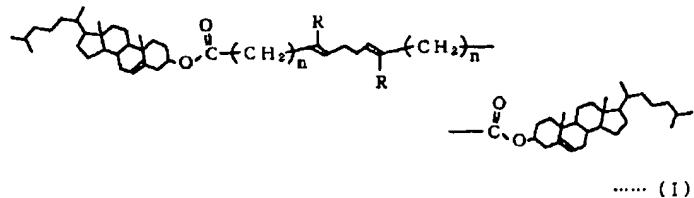
【0020】また、Tgが低い場合は記録された固定状態の保存安定性が悪化し、室温程度の温度下での保存により固定状態が消えてしまう場合がある。そのため、Tgは少なくとも30℃以上であることが好ましい。但し、本発明の記録媒体及び装置を低温環境下のみで取り扱う場合には、Tgは特に限定されず、取り扱う環境の温度以上であれば良い。

【0021】本発明では記録速度向上のために、分子量が900以上1万以下、好ましくは1000以上2000以下で分子量分布を持たないコレステリック液晶性化合物あるいはその混合物（中分子コレステリック液晶）を用いることが特に好ましい。また、前記中分子コレステリック液晶は、ガラス転移温度が観測される場合は、30℃以上であることが好ましい。

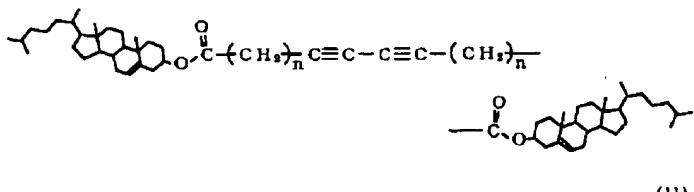
【0022】前記のような特性を有するコレステリック液晶化合物としては、例えば下記式（I）および（II）に示すものが挙げられる。

【0023】

【化3】

(式中、n=5、6、7、R=H、CH<sub>3</sub>)

【0024】



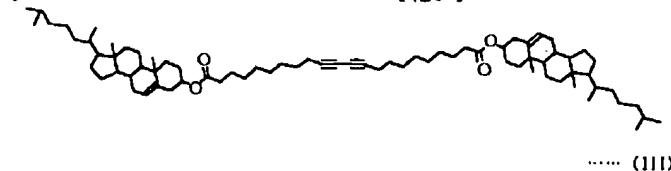
(式中、n=2、3、4、5、6、7、8、9、10)

前式 (I) と (II) で示される液晶記録材料として用い  
るコレステリック液晶化合物は、その分子量が2000  
以下で、ガラス転移温度が30°C以上で、ガラス転移温  
度以上でコレステリック液晶相を示し、さらにそれ以上  
の温度で等方相を示すものである。また、前式 (I) お  
よび (II) で示される化合物とも、それぞれnの数が異  
なる混合物であってもよく、さらに前式 (I) と (II)  
の混合物であってもよい。

※【0025】特に前式 (II) のnが8である下式 (II  
I) で示されるコレステリック液晶 (Dicholesteryl 10, 12-Docosadiynedi  
oate: 以下C8DY8Cとも言う) が固定化された  
コレステリックピッチ反射色による安定性が高いので好  
ましい。本発明で使用するコレステリック液晶化合物  
は、その複数種類を混合して用いてもよい。

【0026】

【化5】



【0027】図8に中分子コレステリック液晶性化合物  
の相変化モデル図を示す。結晶相から加熱していくと融  
点以上で等方相となる。そこからコレステリック液晶相  
を示す温度まで徐冷あるいは急冷すると、温度に応じた  
選択反射色を示す。ここで、100°C程度の比較的高温  
でコレステリック液晶相を示すことが好ましい。コレ  
ステリック液晶相から室温程度まで徐冷すると、結晶化し  
て光散乱による白濁状態となる。この時、記録層が薄い  
場合には、ほぼ透明として観測される場合もある。

【0028】コレステリック液晶相から室温程度まで急  
冷すると、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列を保  
持したガラス状固体 (コレステリックガラス相) にな  
り、螺旋ピッチに依存した選択反射色が観測される。急  
冷開始時の感熱記録層の温度あるいは冷却速度およびそ  
の領域を任意に設定することにより、任意の選択反射色  
を示す画像が可逆的に記録できる。ここで分子量が90  
0より小さいと急冷条件でも結晶化が起こってしまいコ  
レステリックガラス相が固定されない。これは、急冷に  
伴う分子の再配向が早いためと考えられる。また分子量  
が1万より大きいと1画素が数百ミリ秒程度以下の実★50

★用的な記録や消去が困難になる。また、コレスリテック  
ガラス相を100°C程度の比較的高温に加熱すると結晶  
化して白濁する。但し、材料によってはコレスリテック  
ガラス相から液晶相に直接転移する場合もある。

【0029】感熱記録層の厚さは、0.5~50μm、  
好ましくは1~20μmの範囲から適宜選択すればよ  
い。感熱記録層が薄すぎると最大反射が得られる波長に  
おける反射率が低くなるため表示画像のコントラストが  
低下し、厚すぎると感熱記録層での光吸収が多くなって  
表示画像のコントラストが低下する。

【0030】なお、感熱記録層は、選択反射を示す液晶  
性化合物だけて構成することが好ましいが、バインダ樹  
脂やスペーサー粒子を含有するものであってもよい。バ  
インダ樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸  
ビニル、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹  
脂、ポリウレタン、ポリエステルなどが挙げられる。ス  
ペーサー粒子としては、一般的な液晶ディスプレイ用に  
用いられているものが使用できる。

【0031】選択反射波長は、通常400~700μm  
程度の可視光領域に存在することが好ましく、この場

合、人間が視認することができる。ただし、機械により読み取る場合などは紫外領域や赤外領域に選択反射波長が存続していてもよい。

【0032】図3に本発明の方法を具現化する装置の1構成例を示す。シート状の可逆記録媒体の端部を挟んだ搬送手段により、可逆記録媒体自体を移動させる。また、可逆記録媒体の感熱記録層に第一の選択反射色として、例えば赤色の画像を記録する。この時、任意の選択反射色を記録する方法には次の二通りの方法がある。

1. 加熱手段を用いて記録部を等方相転移温度以上に加熱し、冷却手段によって等方相の温度から所望の選択反射色を示す液晶相まで速やかに冷却した後、他の冷却手段によって液晶相を室温程度まで一気に急冷して、所望の選択反射色を示すコレスリテックガラス相を固定化する。一般にサーモトロピック性のコレスリテック液晶相は、高温側で短波長色を示すため、青色を記録するためには、比較的高温状態からの急冷が必要になる。

【0033】2. 加熱手段を用いて記録部を等方相転移温度以上に加熱し、冷却手段によって等方相の温度から室温程度まで一段階で急冷して、結果的に所望の選択反射色を示すコレステリックガラス相を固定化する。加熱手段の出力と冷却手段の温度を調整することで、急冷速度をコントロールすることが出来る。急冷速度が大きいと青色、小さいと赤色が記録される。

【0034】図4のように、いずれかの方法で最初に赤色の画像を記録した後、記録部の温度が周囲温度と同程度まで冷める前に、加圧手段によって記録部に押圧力を加えると、加圧した部分の赤色画像が青色に変化する。ここで、記録部の温度が周囲温度と同程度まで冷める前とは、記録部のコレステリックガラス相がある程度の温度を持ち、かつ、押圧力が印加された場合に色変化現象が起こる温度を言う。通常、前記温度は記録動作後の記録部分の温度が、約40°C～60°C程度まで冷却された状態である。但し、上記温度範囲は使用する感熱記録材料によって異なるため、数値は特に前記温度範囲には限定されない。したがって、前記のように記録動作後の記録部分の温度が約40°C～60°C程度まで冷却された状態であれば良いので、上記1または2の方法において大きな急冷速度を実現しなくとも、最終的に青色の記録画像を得ることが出来る。

【0035】前記の加圧手段を用いる方法では、加圧手段としてローラのような部材を用いることで比較的広い面積や帯状部分を均一に加圧することは容易であるため、赤色画像の全面あるいは帯状部分を青色に変化させるような場合に向いている。

【0036】図3では、加熱手段としてはサーマルヘッドを用いたが、この他にも感熱記録層の温度を等方相転移温度以上まで加熱できる能力を持つ手段ならば任意の加熱手段を使用できる。例えば、温風ヒーター、ヒートローラ、ホットプレート、レーザー光線などが挙げられ

るが、これら加熱手段に限定されない。

【0037】図3では、冷却手段としては送風ファンを用いたが、加熱直後の記録媒体に接触して放熱させる能力を持つ物質や部材ならば任意の冷却手段を使用できる。例えば、空気、水、水、金属部材、それら冷却するための送風ファン、ペルチェ素子などが挙げられるが、これら冷却手段には限定されない。一般に、サーマルヘッド装置を用いた場合、ヘッド部の支持体や雰囲気の空気、記録媒体の支持基板自体などが冷却手段となるため、前記2の方法の一段階による急冷条件になる。また、複数のホットプレートやヒートローラなどを用いれば、前記1の二段階的な急冷条件を実現することも出来る。

【0038】加圧手段としては、一対のゴムローラを用いたが、板バネやスプリングなどで記録媒体に押し当てるローラ状あるいは棒状の部材などが用いられる。ローラ状部材の場合は回転駆動機構などを設けることで、記録媒体の搬送手段の一部として機能させることも出来る。さらに、ヒートローラやサーマルヘッドなどの20接触型の加熱手段を加圧手段と兼用させることも出来る。

【0039】また、一般にサーマルヘッドなどは長さ方向にスプリングが設置しており、該スプリングによって、サーマルヘッドに対向するローラに押し付けている場合が多い。したがって、前記スプリングの本数や強さを変えることで、加圧手段としてのサーマルヘッドの押圧力を調整することが出来る。加圧手段の位置やタイミングは、記録後の感熱記録層の冷却状態に応じて適宜設定される。

30 【0040】前記の搬送手段、加熱手段、冷却手段、加圧手段の動作は制御手段、例えばマイクロコンピュータからなる制御手段により制御され得る。また、画像の押圧手段としては、例えばペン先状の部材で直接加圧しながら描画しても良い。ただし、一般に、ペン先状の部材で直接加圧しながら描画するような場合以外は、加圧力を面内で細かく制御するためには、加圧手段に複雑な機構が必要であり、困難である。すなわち、前記のような機械的な方法では、機械装置として微小部分のみを青色に変化させることは比較的困難である。

40 【0041】そこで、例えば、図5のように最初に一回目の赤色の画像（第一の選択反射色の画像）を記録した後、別の二回目の赤色の画像（第二の選択反射色の画像）を記録する。次に、一回目の画像が記録から所定の時間以上経過して色変化しない状態となり、かつ二回目の画像は記録から所定時間以内で色変化する状態において、感熱記録層の全面または部分的に押圧力を加えることで、二回目の赤色画像のみを青色（第二の選択反射色の画像）に色変化させることが出来る。この方法では、赤色のベタ画像の中に青色の文字画像を記録するよう50な、微小部分のみを青色に変化させることも可能であ

る。また、例えば、一回目の画像を緑色、二回目の色を赤色にして、押圧力を部分的に印加して、赤色の一部を青色化すれば、比較的簡単に三原色の多色画像を記録することが出来る。なお、本発明においては、押圧力による記録画像の色変換は、一回目あるいは二回目に限らず、三回目以降の記録画像であっても、該画像が押圧力によって色変換できる場合も含まれる。

【0042】装置としては、図3と同様な構成が可能であり、加圧手段を解除しておき、第一の赤色画像を記録した後、搬送手段により記録媒体を初期の位置に戻す。そこで上記の所定時間を満足するように一時停止させておく。次に第二の赤色画像の記録を行う時には、加圧手段を動作させておき、記録媒体の一連の移動経路の中で、第二の赤色画像の青色への変換動作を行う。前記の搬送手段、加熱手段、冷却手段加圧手段の動作は制御手段、例えばマイクロコンピュータからなる制御手段により制御される。

【0043】前記の方法は記録動作後に記録画像部が持っている余熱を利用していいるため、周囲温度などで影響を受け易いという問題がある。そこで、例えば図6のように最終的に青色に変換すべき画像も含めて第一の赤色の画像を記録し、次に所定時間以内に感熱記録層に押圧力を加えながら第二の加熱手段によってコレステリックガラス相が液晶相あるいは結晶相に転移する温度よりも低い温度に再加熱することで再加熱した部分のみを青色に色変化させることができる。この再加熱程度の温度では通常の記録を行うことは出来ないため、第一の赤色画像が記録されていない部分は何も変化しない。この方法では色変化現象に必要な温度を積極的に制御することで色変化現象を安定して発現させることができる。

【0044】また、図7のように第二の加熱手段および加圧手段として第一の加熱手段であるサーマルヘッド装置を兼用することも出来る。この場合、可逆記録媒体の往復回数が増えるが、加圧ローラなどを省略することができる。また、第一の赤色画像部分と再加熱部分の位置ズレが生じないように記録媒体の搬送位置制御を正確に行う必要がある。また元の赤色画像よりも一回り太い画像に対応した部分を再加熱すれば僅かな位置ズレが発生してもエッジ部まで均一な青色画像が得られる。この再加熱程度の温度では通常の記録を行うことは出来ないため文字の画像太りなどは発生しない。

【0045】本発明の画像記録方法において、記録後の感熱記録層の保存温度が高いと短時間で色変化現象が発現しなくなり、また、保存温度が低いと比較的長時間まで色変化現象が発現する。保存温度と所定時間の関係は、材料の種類や組成によって異なるため特に限定されないが、保存温度に応じた所定時間を考慮して色変化動作を適正なタイミングで実施することで確実な色変化動作を行うことが出来る。

【0046】また、あらかじめ使用する記録材料に対し

て記録後の保存温度と所定時間の関係を実験的に求めておき、記録後の感熱記録層の温度を測定する手段を設けることで環境温度が変化して保存温度が変化してしまうような場合でも、色変化動作を行うための前記の第二加熱手段や加圧手段などの動作開始タイミングを最適に制御することが出来る。

【0047】前記の方法及び装置では、押圧力を一定としていたが、本発明においては、画像に加える押圧力の大きさを変えることによっても色変化後の選択反射色の色を変えることが出来る。例えば、押圧力を比較的小さく調整することで赤色を緑色に変換することも出来る。ただし、押圧力を小さくすると加圧ムラによる色ムラが発生しやすくなるため、記録媒体や加圧手段の表面の凹凸を少なくしておくことが好ましい。また、加圧手段の表面硬度を最適化しておくことが好ましい。

【0048】加圧手段の押圧力の制御機構としては、偏心カムやソレノイドなどをを利用して直接あるいはバネ類を介して押圧力を変化させることができる。単純にバネの数や強さを変える機構でも良い。赤色の画像を青色に変換したい場合は押圧力を大きく、また緑色に変換したい場合は押圧力を小さく、さらに赤色のままの場合は加圧手段を離間させるように制御手段、例えばマイクロコンピュータからなる制御手段により制御される。

【0049】以下に本発明の実施例を示す。

【0050】実施例1

支持基板として、裏面に黒色塗料を有した厚さ75μmのポリエーテルイミドフィルム（住友ベークライト製スミライトFS1401）を用いた。表面基板として、厚さ25μmのポリエーテルサルファンフィルム（住友ベークライト製スミライトFS1300）を用いた。この支持基板上にコレステリック液晶化合物（Dicholesteryl esteryl 10、12-Docosadiyne diol、前式（2）のn=8のものに相当）を適量載せて130℃に加熱したホットプレート上に30秒間載せて充分に加熱溶融させた。溶融状態で表面基板を被せ、130℃に加熱した対向ホットプレートを載せて1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で均一に加圧しながら膜厚約10μmに伸ばした。その後5°C/minの速度で徐々に冷却して記録層を結晶化させた。結晶化により記録層は半透明化するため光吸収層の黒色が下地色として見えるシート状の可逆記録媒体を得た。

【0051】画像記録装置として図7と同様な構成の富士写真フィルム製サーモオートクローム用プリンターNC3Dの改造機を使用した。搬送手段は記録媒体の端部をクリップ状の部材で挟んで固定し記録媒体が往復移動出来る機構を有しているため記録媒体を何度も往復させることで、複数回の連続記録が可能である。加熱手段としてドット密度6dot/mm、印加電力0.2W/dotのサーマルヘッドを用い、搬送手段により書込み速度5mm/secの条件で使用した。サーマルヘッドの

駆動パレス幅を数 msec から数十 msec の範囲で変化させて単位面積当たりの記録エネルギーを制御した。本装置ではサーマルヘッドの長さ方向に4本のスプリングが設置してある。

【0052】30°Cの環境下で、第一の選択反射色の画像として45 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで記録したところ、黒色下地の中に赤色の画像が記録された。記録後1分程度以内に、加圧手段として先端がペン先状の金属棒を押し付けながら手書きで描画すると、赤色部の中に第二の選択反射色として青色の手書き文字が記録できた。また印鑑状の部材を1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で押し付けたところ青色の印影が記録できた。

#### 【0053】実施例2

実施例1と同様に30°Cの環境下で赤色の画像を記録し、記録動作から10分後に加圧手段として先端がペン先状の金属棒を押し付けながら手書きで描画したが、色変化は起らなかった。次に、ペルチェ素子を用いて20°Cに冷却した冷却板（日本プロアー社製サーモクーラーSL-10F）上に同様な記録後の記録媒体を載せて保存し保存温度のみを20°Cに冷却したところ、10分後の同様な描画動作でも青色の手書き文字が記録できた。さらに20°Cで3日間保存した後は色変化は起らなくなっていた。

#### 【0054】実施例3

実施例1と同様に第一の選択反射色の画像として赤色のベタ画像を記録した。記録媒体を30°C環境下で10分間保存した後、再度同様な記録条件で異なる赤色の文字画像を先の赤色ベタ画像に重ねて記録した。二回目の赤色文字画像の記録後から1分以内にサーマルヘッドには通電せずに印字工程を再度通過させた。この場合、サーマルヘッド部は加圧手段としてのみ機能しており、記録媒体全面に均一な押圧力を与えることが出来た。その結果、二回目の赤色文字画像のみが青色に変化し一回目の赤色ベタ画像は色変化していなかった。黒色下地中の赤色ベタ画像の中に青色の文字画像が記録出来た。文字の太りなどは発生していなかった。

#### 【0055】実施例4

実施例1と同じ可逆記録媒体を用い、画像記録装置のサーマルヘッドの下流側に冷却ファンを追加した。20°Cの環境下で第一の選択反射色の画像として105 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで記録したところ、黒色下地の中に赤色の画像が記録された。この第一の赤色画像の中には最終的に青色に変換すべき画像も含めて記録してある。記録部分は冷却ファンにより速やかに周囲環境温度まで冷却されている。記録後1分以内に実施例1と同様に先端がペン先状の金属棒を押付けたが、感熱記録層の温度が十分に冷えているため色変化は起らなかった。赤色の記録動作から10分間後に記録媒体を挟むクリップを解除しないまま、青色に変換する画像と同一部分をサーマルヘッド装置を用いて20 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギー

で再加熱したところ、再加熱部分が青色に変化した。文字の太りなどは発生していなかった。本実施例では第二加熱手段と加圧手段が、第一加熱手段であるサーマルヘッドと兼用しているため、図7に示すような簡単な構成で多色記録が実現出来た。

#### 【0056】比較例1

30°Cの環境下で、第一の選択反射色の画像として45 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで記録した以外は実施例4と同様に黒色下地の中に赤色の画像を記録した。赤色の記録動作から10分間、30°Cの環境下で保存した後に記録媒体を挟むクリップを解除しないまま、青色に変換する画像と同一部分をサーマルヘッド装置を用いて18 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで再加熱したところ、再加熱部分は変化せず赤色画像のままだった。

#### 【0057】実施例5

図7のように画像記録装置のサーマルヘッドの下流側で可逆記録媒体が一時的に停止して保存される位置に非接触型の温度測定手段（キーエンス社製赤外放射温度計IT2-02）を設置した。本装置は測定スポット径が1.2mmと小さく可逆記録媒体の画像部の温度を測定することが出来る。また、可逆記録媒体の表面の温度を測定しているが、感熱記録層の温度とほぼ同じと考えることが出来る。比較例1と同様に、30°Cの環境下で赤色の画像を記録した。記録後の可逆記録媒体の温度が上記の測定手段により約32°Cと測定されたため、記録動作から3分後に、記録媒体を挟むクリップを解除しないまま青色に変換する画像と同一部分を18 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで再加熱する動作を実施したところ再加熱部分を青色に変化させることが出来た。

#### 【0058】実施例6

サーマルヘッドの加圧スプリングの本数を簡単な動作で減らすことが出来る構成とした。実施例4と全く同様に赤色画像を記録した後、サーマルヘッドの加圧スプリングを半分の2本に減らし、色変換する画像と同一部分をサーマルヘッド装置を用いて30 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで再加熱したところ、多少の色ムラが発生したが、緑色に変化した。ここで、実施例4に比べて再加熱エネルギーを増加させた理由は、サーマルヘッドの押圧力の減少によって記録媒体の密着性が低下し、加熱効率が低下したためである。記録媒体の加熱温度としては、約50°C程度で同じになるように設定した。

#### 【0059】比較例2

実施例1と同じ可逆記録媒体と記録装置を用い、装置全体を10°Cの低温環境下で充分に冷却した後、画像部を45 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで記録したところ、黒色下地の中に青色の画像が記録された。10°Cの低温環境下で同じ記録媒体に先ほどと同じ画像情報を105 mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーで記録したところ、オレンジ色の画像が記録できた。しかし同じ画像情報を記録したにも関わらずオレンジ色の画像は線が太ってしまっていた。

## 【0060】

## 【効果】1. 請求項1

大きな急冷速度を実現することなく、短波長の色、例えば青色の画像を記録することが出来る多色画像記録方法が提供される。

## 2. 請求項2

大きな急冷速度を実現することなく、かつ簡単な方法で短波長の色、例えば青色を含む多色画像を記録することが出来る多色画像記録方法が提供される。

## 3. 請求項3

大きな急冷速度を実現することなく、かつ簡単な方法で短波長の色、例えば青色を含む微細な多色画像を記録することが出来る多色画像記録方法が提供される。

## 4. 請求項4

確実に色変化現象を発現させることが出来る多色画像記録方法が提供される。

## 5. 請求項5

色変化後の選択反射色を任意に変えることが出来る多色画像記録方法が提供される。

## 6. 請求項6

コレステリックピッチ反射色による安定性が高い画像が得られる多色画像記録方法が提供される。

## 【0061】7. 請求項7

大きな冷却速度を実現するための特別な冷却手段を設けること無く、短波長の色、例えば青色の画像を記録することが出来る多色画像記録装置が提供される。

## 8. 請求項8と9

大きな冷却速度を実現するための特別な冷却手段を設けること無く、かつ簡単な方法で短波長の色、例えば青色を含む微細な多色画像を記録することが出来る多色画像記録装置が提供される。

## 9. 請求項10

確実に色変化現象を発現させることが出来る多色画像記録装置が提供される。

## 10. 請求項11

色変化後の選択反射色を任意に変えることが出来る多色画像記録装置が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可逆記録媒体の1構成例を示す図である。

【図2】本発明の可逆記録媒体の記録層の加熱と加圧によるスペクトルの変化を示す図である。

【図3】本発明の多色画像記録装置の1構成例を示す図である。

【図4】本発明の多色画像記録方法の1方法を示す図である。

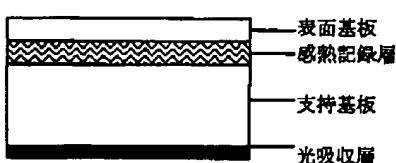
【図5】本発明の多色画像記録方法の別方法を示す図である。

【図6】本発明の多色画像記録方法の別方法を示す図である。

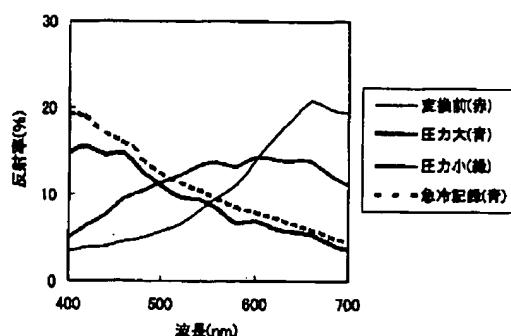
【図7】本発明の多色画像記録装置の別の構成例を示す図である。

【図8】本発明のコレステリック液晶系記録材料の相変化モデル図である。

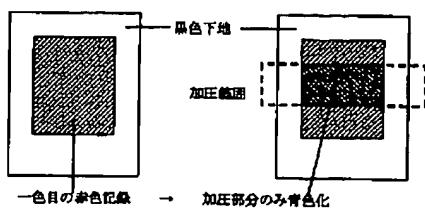
【図1】



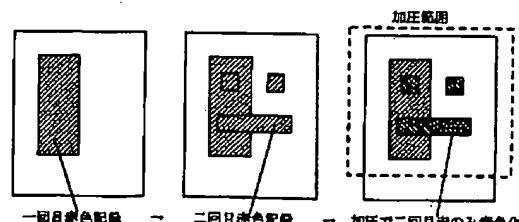
【図2】



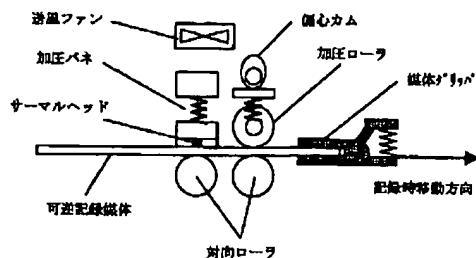
【図4】



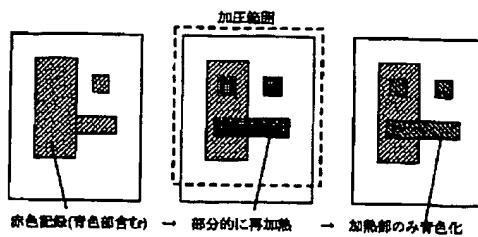
【図5】



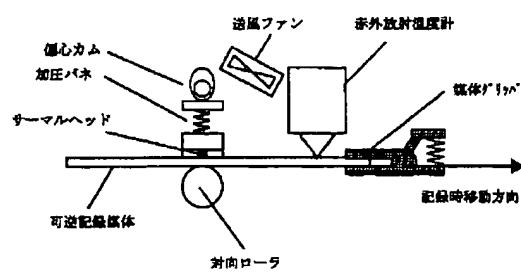
【図3】



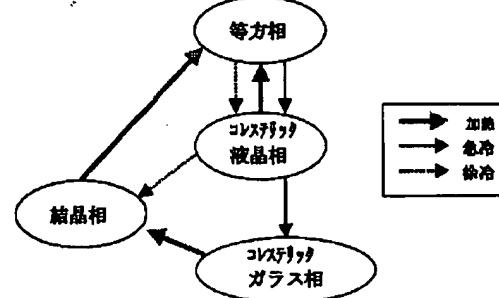
【図6】



【図7】



【図8】



## フロントページの続き

(71)出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71)出願人 391010471  
岡村製油株式会社  
大阪府柏原市河原町4番5号

(74)上記4名の代理人 100094466  
弁理士 友松 英爾 (外1名)

(72)発明者 杉本 浩之  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 二村 恵朗  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 玉置 信之  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 松田 宏雄  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 木田 吉重  
大阪府柏原市河原町4番5号 岡村製油株式会社内

F ターム(参考) 2H11 HA07 HA12 HA18 HA23 HA34  
HA35